

A Thesis for the Degree of Ph. D. in Engineering

Application of gas barrier thin films
to three-dimensional polymer packages

February 2019

Graduate School of Science and Technology,

Keio University

Masaki Nakaya

主 論 文 要 旨

No.1

報告番号	甲 乙 第	号	氏 名	中谷 正樹
主 論 文 題 名 : Application of gas barrier thin films to three-dimensional polymer packages (ガスバリア性薄膜で被覆された立体樹脂製パッケージの研究)				
(内容の要旨) <p>飲料食品分野においては、製品の鮮度保持や賞味期限延長の観点から、樹脂製容器のガス透過を抑制するガスバリア性向上技術が各種研究されている。主流の剛性容器である PET ボトルの場合、ボトル内表面に炭素膜 (DLC) や酸化ケイ素膜の薄膜を形成する方法は、他の方法に比べてガスバリア性やリサイクル性が高いことが知られている。</p> <p>本研究の目的は、持続的な環境、社会及び経済の実現に向けて、ガスバリア性薄膜で被覆された立体樹脂製パッケージの実用化を促進することにある。そのためのアプローチとして、①プラズマ CVD 法による現行 PET ボトル用成膜技術の改良、②同技術に基づいた非 PET 樹脂基板への応用範囲拡大、さらに、③薄膜自体の呈色がなく、中性液への安定性 (耐 pH 性) があり、かつ、装置の経済性が高いといった、同技術の用途拡大を阻害してきた要因を克服する新規成膜技術の探索を課題に設定した。</p> <p>第 1・2 章では、上述の課題の背景を述べている。第 3 章では、上述の①の課題に関し、DLC 膜の呈色によるボトル外観品質の低下防止や経済性の向上に向け、アセチレンプラズマを生成する電源出力周波数の最適化について述べている。周波数を従来の 13.56 MHz から 6 MHz にすると、DLC 膜の同質性は確保されつつ、500mL の PET ボトルの酸素透過率は従来比約 65%に低下し、ボトル部位間の呈色の均一性が向上した。これは、周波数がボトル内のプラズマ空間分布に影響した結果と考えられる。第 4 章は、上述②の課題を論じる。PET ボトル用ポリエチレン (PE) 製キャップに対して、ガス透過に加え香気物質の収着についても品質向上が期待されている。そこで、高ガスバリア性の DLC 膜の直接形成が困難であること、及び、有機シランによる下地層の有効性について述べる。また、下地層導入により、同様の成膜技術を用いて、高ガスバリア性及び非収着性の DLC 膜を PE 表面上に形成できることを見出した。第 5・6 章では、上述の③の課題に関し、比較的簡素な構成にて装置経済性が期待できるホットワイヤー CVD 法の応用について述べている。タンタル線とビニルシランガスの組合せから、PET ボトルに高ガスバリア性、無色透明性及び耐 pH 性を兼ね備えた SiOC 膜の形成に成功した。他の線種及びガス種を用いた調査から、推定されるガスバリア膜形成の原理についても述べている。第 7 章では、本研究成果を振り返り、今後の展望について述べる。</p>				

Thesis Abstract

No. 1

Registration Number	□ "KOU" ■ "OTSU"	Name	Masaki Nakaya
No.	*Office use only		
Thesis Title			
Application of gas barrier thin films to three-dimensional polymer packages			
Thesis Summary			
<p>Gas permeation through food and beverage packages made from polymers is important for product freshness and shelf-life issues. For PET bottles, most abundantly used beverage polymer containers, thin film coatings of diamond-like carbon (DLC) and SiO_x are known to provide a relatively high gas barrier property and maintain a relatively high recyclability.</p> <p>The author studied applications of thin film coatings to three-dimensional polymer packages in an attempt for environmental, social, and economical sustainability demanded by today's packaging. This study is composed of (A) the improvement of thin film coating to PET bottles based on the current plasma-assisted chemical vapor deposition (CVD) technique, (B) the extension of the application of the technique to other polymer substrates such as polyolefins, and (C) the development of a novel coating technique which overcomes the issues of tint, stability in pH close to neutral, and machine expenditure. Chapters 1 and 2 refer to the background of this study. Chapter 3 relates to (A), describing the optimization of power frequency for acetylene plasma, by using the conventional method of DLC coating to PET bottles. It was found that the use of 6 MHz power frequency provided the minimum oxygen transmission rate (96% decrease) of a 500 mL PET bottle with color difference (Δb^* value) between its shoulder and body parts. The cause of the effect of the power frequency on the formed DLC coating was also discussed. Chapter 4 relates to (B), introducing the application of an organic silane undercoat layer to DLC-coated plastic closures. The use of the undercoat layer of 3-aminopropyltrimethoxysilane enabled the decrease in the oxygen transmission rate of the polyethylene sealing part of a closure for a PET bottle (73% decrease) in addition to the decrease in the sorption of d-limonene. The difference in the effect of the undercoat layer on gas and flavor barrier was discussed. Chapters 5 and 6 relate to (C) and describe a novel coating method to PET bottles using a hot wire CVD technique. The technique used specific material gas such as vinylsilane and enabled to form SiOC thin films on PET bottles. The practical performance of the coating was discussed based on the obtained properties of gas barrier, tint, and stability in contact with aqueous solution. The mechanism of the formation of gas barrier thin films was also discussed. Chapter 7 describes the conclusion and perspectives of this study.</p>			